

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-206481

(P2003-206481A)

(43)公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 11/59  
C 0 9 C 1/00  
1/28  
3/06  
C 0 9 K 11/08

識別記号  
C Q H

F I  
C 0 9 K 11/59  
C 0 9 C 1/00  
1/28  
3/06  
C 0 9 K 11/08

テマコード<sup>8</sup>(参考)  
4 H 0 0 1  
4 J 0 3 7  
5 F 0 4 1

J

審査請求 未請求 請求項の数27 OL (全10頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2002-277736(P2002-277736)  
(22)出願日 平成14年9月24日 (2002.9.24)  
(31)優先権主張番号 1 0 1 4 7 0 4 0. 1  
(32)優先日 平成13年9月25日 (2001.9.25)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390009472  
パテントートロイハントーゲゼルシャフト  
フュール エレクトリツシエ グリュ  
ラムベン ミット ベシユレンクテル ハ  
フツング  
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ヘラブル  
ンネル ストラーセ 1  
(72)発明者 アンドリース エレンス  
オランダ国 デン ハーグ マリオッテス  
トラート 77  
(74)代理人 100061815  
弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

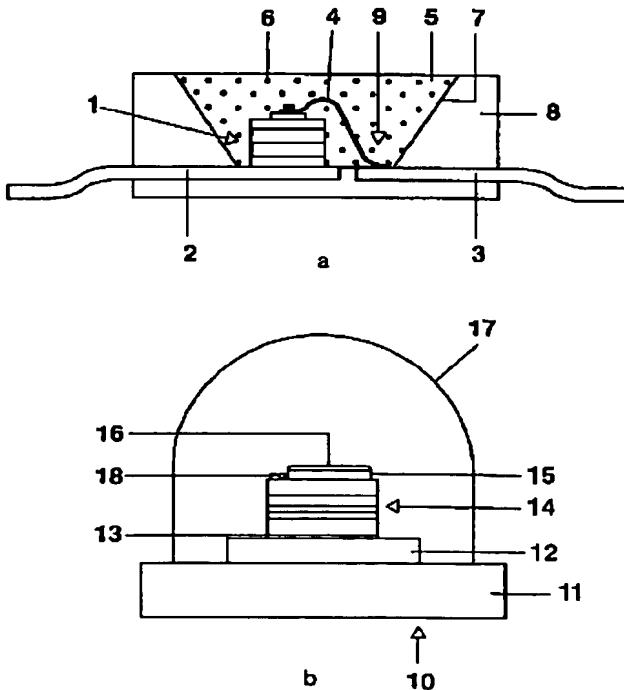
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニット

(57)【要約】

【課題】 運転温度が変化する場合でも高い不变性を示し、白色に発光しつつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットを提供すること

【解決手段】 変換は少なくとも1種の蛍光体を用いて行われ、この蛍光体はカチオンM及び窒化ケイ素又はニトリドの誘導体から誘導され、この蛍光体は430~670nmでのピーク発光の波長で発光し、その際、カチオンは部分的にドーパントD、つまりEu<sup>2+</sup>又はCe<sup>3+</sup>により置き換えられており、この場合にカチオンMとして二価の金属Ba、Ca、Srの少なくとも1種及び/又は三価の金属Lu、La、Gd、Yの少なくとも1種が使用され、この蛍光体は次の種類：構造MSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、M<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>7</sub>、M<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>及びM<sub>9</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>のニトリド、構造M<sub>16</sub>Si<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>32</sub>のオキシニトリド、構造MSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、M<sub>13</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub>、MSi<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>ON<sub>9</sub>及びM<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>1</sub>ON<sub>10</sub>のサイアロンから由来する、光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニット。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニットであって、このLEDは300～570nmの範囲内で一次放射を発し、この放射はLEDの一次放射にさらされる蛍光体によって部分的に又は完全により長波長の放射に変換され、前記の蛍光体の構造はニトリド又はその誘導体に基づく形式のものにおいて、前記の変換は少なくとも1種の蛍光体を用いて行われ、この蛍光体はカチオンM及び窒化ケイ素又はニトリドの誘導体から誘導され、この蛍光体は430～670nmでのピーク発光の波長で発光し、その際、カチオンは部分的にドーパントD、つまりEu<sup>2+</sup>又はCe<sup>3+</sup>により置き換えられており、この場合にカチオンMとして二価の金属Ba、Ca、Srの少なくとも1種及び/又は三価の金属Lu、La、Gd、Yの少なくとも1種が使用され、この蛍光体は次の種類：構造MSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、M<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>7</sub>、M<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>及びM<sub>9</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>のニトリド、構造M<sub>16</sub>Si<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>32</sub>のオキシニトリド、構造MSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、M<sub>13</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub>、MSi<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>ON<sub>9</sub>及びM<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>1</sub>ON<sub>10</sub>のサイアロンから由来することを特徴とする、光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニット。

【請求項2】 ドーパントの割合がカチオンの0.5～1.5mol 1%である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項3】 Ce<sup>3+</sup>でドーピングする場合に、付加的ドーパント、つまりPr<sup>3+</sup>及び/又はTb<sup>3+</sup>を使用し、この割合はCe<sup>3+</sup>の割合の高くて30mol 1%である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項4】 Eu<sup>2+</sup>でドーピングする場合に、付加的ドーパント、つまりMn<sup>2+</sup>を使用し、この割合はEu<sup>2+</sup>の割合の高くて4倍である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項5】 蛍光体中のそれぞれのEu<sup>2+</sup>イオンは少なくとも2つ又はそれ以上のニトリドリガンドにより配位されている、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項6】 特に白色に発光する照明ユニットを実現するために、複数のニトリド含有蛍光体と一緒に、特に複数のニトリド含有蛍光体だけを使用する、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項7】 本発明による蛍光体はシリコーン樹脂内に分散されているか又はLED上に直接塗布されている、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項8】 LEDはニトリドベースの半導体デバイスである、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項9】 白色光を発生させるために一次発光された放射が360～420nmの波長領域にあり、この一次発光された放射は、変換のために青(430～470nm)、緑(495～540nm)及び赤(特に540～620nm)に最大発光を示す少なくとも3種の蛍光体にさらされる、請求項1記載の照明ユニット。

体にさらされる、請求項6記載の照明ユニット。

【請求項10】 白色光を発生させるために一次発光された放射が420～480nmの波長領域にあり、この一次発光された放射は、変換のために緑(495～540nm)及び赤(特に540～620nm)に最大発光を示す少なくとも2種の蛍光体にさらされる、請求項6記載の照明ユニット。

【請求項11】 有色光を発生させるために一次発光された放射が300～570nmのUV-波長領域内にあり、この一次発光された放射は請求項1から10までのいずれか1項記載の1種の蛍光体にさらされる、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項12】 ニトリド含有蛍光体がM'M''Si<sub>4</sub>N<sub>7</sub>：D(前記式中、M'はSr又はBaそれぞれ単独であるか又は組み合わされている(特にM'は20mol 1%までCaに置き換えられている)；M''はLu単独であるか又はGd及び/又はLaと組み合わせされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項13】 ニトリド含有蛍光体がM'M''Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>：D(前記式中、M'はBa×Sr<sub>3-x</sub>であり、その際、1.3≤x≤1.7、特に僅かにCaが添加されている；M''はLu単独であるか又はGd及び/又はLa及び/又はYと組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項14】 ニトリド含有蛍光体がM'<sub>2</sub>M''<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>：D(前記式中、M'はBa単独であるか又はSrと(50mol 1%まで)組み合わされている；M''はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項15】 ニトリド含有蛍光体がM''Si<sub>3</sub>N<sub>5</sub>：D(前記式中、M''はLu単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている、及びDはCeである)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項16】 ニトリド含有蛍光体がM''<sub>16</sub>Si<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>32</sub>：Ce(前記式中、M''はLu単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項17】 ニトリド含有蛍光体がM'SiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>：D(前記式中、M'はSr単独であるか又はBa及び/又はCaと組み合わされている；特にBaの割合はこの場合、50mol 1%までであってもよく、Caの割合は20mol 1%までであってもよい)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項18】 ニトリド含有蛍光体がM'<sub>3</sub>M''<sub>10</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub>：D(前記式中、M'はSr単独であるか又はBa及び/又はCaと組み合わされている；特にBaの割合はこの場合50mol 1%までであってもよく、Caの割合は20mol 1%までであってもよい；M''はLu単独であるか又はGd及び/又は

L<sub>u</sub>と組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項19】ニトリド含有蛍光体がM''<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Ce<sup>3+</sup>(前記式中、M''はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項20】ニトリド含有蛍光体がM''<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>A<sub>1</sub>O<sub>10</sub>:Ce<sup>3+</sup>(前記式中、M''はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項21】照明ユニットが発光変換-LEDであり、この場合、蛍光体はチップと直接又は間接的に接触している、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項22】ニトリド含有蛍光体はタイプM'の二価のカチオノンを単独で又は大部分で含有し、アクチベーターD<sup>2+</sup>でドープされており、前記のカチオノンと隣接するリガンドとの間の間隔は表1からの条件の少なくとも1つに従っている、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項23】照明ユニットがLEDのフィールド(アレイ)である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項24】蛍光体の少なくとも1種がLEDフィールドの前に取り付けられた光学装置上に設けられている、請求項12記載の照明ユニット。

【請求項25】構造がニトリド又はその誘導体に基づく星光蛍光を示す顔料、特に蛍光体において、この組成がカチオノンM及び窒化ケイ素又はニトリドの誘導体から誘導されており、その際、前記のカチオノンはドーパントD、つまりEu<sup>2+</sup>又はCe<sup>3+</sup>により部分的に置き換えられており、その際、カチオノンMとしては二価の金属Ba、Ca、Srの少なくとも1つ及び/又は三価の金属Lu、La、Gd、Yの少なくとも1つが使用され、その際、この蛍光体は次の種類:構造MSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、M<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>7</sub>、M<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>及びM<sub>9</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>のニトリド、構造M<sub>16</sub>Si<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>32</sub>のオキシニトリド、構造MSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、M<sub>13</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub>、MSi<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>ON<sub>9</sub>及びM<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>1</sub>ON<sub>10</sub>のサイアロンの一つに由来する星光蛍光を示す顔料、特に蛍光体。

【請求項26】請求項2から5までのいずれか1項記載の特徴を有する、請求項25記載の顔料。

【請求項27】請求項12から20までのいずれか1項記載の特徴を有する、請求項25記載の顔料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光源として請求項1の上位概念に記載された少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニットに関する。特に、UV又は青色に一次発光するLEDをベースとする可視光又は白色光を発光するLEDである。

##### 【0002】

【従来の技術】例えば白色光を放射する照明ユニットは、現在では主に約460nmで青色に発光するGa(In)N-LEDと、黄色に発光するYAG:Ce<sup>3+</sup>蛍光体との組み合わせによって実現されている(US 5998925及びEP 862794)。この場合、良好な色再現のためにWO-A 01/08453に記載されたような2種の異なる黄色-蛍光体が使用される。この場合、双方の蛍光体は、その構造が類似している場合であっても、しばしば異なる温度特性を示すことが問題である。公知の例は、黄色に発光するCeードープされたY-ガーネット(YAG:Ce)及びそれと比べてより長波長で発光する(Y, Gd)-ガーネットである。これは、運転温度が異なる場合に色座標の変動及び色再現の変化を引き起す。

【0003】刊行物("On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials" van Krevel著, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, 第11章)からは、ニトリド又はオキシニトリドの構造を有するか、又はその組成の省略形でサイアロン(α-サイアロン)として表される蛍光体材料の多数の種類は公知である。Eu、Tb又はCeを用いたドーピングにより、365nm又は254nmによる励起の際に、広い光学的スペクトル領域内での発光を達成する。

##### 【0004】

【特許文献1】US 5998925

【特許文献2】EP 862794

【特許文献3】WO-A 01/08453

【非特許文献1】van Krevel著, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials" TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, 第11章

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、運転温度が変化する場合でも高い不変性を特徴とする、光源として請求項1の上位概念に記載の照明ユニットを提供することである。もう一つの課題は、白色に発光しかつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットを提供することである。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題は、請求項1の特徴部により解決される。特に有利な実施態様は、引用形式請求項に記載されている。

【0007】本発明の場合に、LED用の蛍光体として、複数のニトリドベースの蛍光体種類からなる蛍光体が使用される。

【0008】これらは特定の種類のニトリド及びその誘導体のオキシニトリド及びサイアロンである。カチオノンM及び窒化ケイ素又はニトリドの誘導体から誘導される蛍光体は、430~670nmのピーク発光の波長で放射し、その際、このカチオノンはドーパントD、つまりEu<sup>2+</sup>又はCe<sup>3+</sup>により部分的に置き換えられてお

り、カチオンとしてMは二価の金属Ba、Ca、Srの少なくとも1種及び/又は三価の金属Lu、La、Gd、Yの少なくとも1種が使用され、その際、蛍光体は次の種類から由来する：構造 $M\text{Si}_3\text{N}_5$ 、 $M_2\text{Si}_4\text{N}_7$ 、 $M_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 及び $M_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ のニトリド、構造 $M_1\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ のオキシニトリド、構造 $MSiAl_2\text{O}_3\text{N}_2$ 、 $M_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $MSi_5\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{9}$ 及び $M_3\text{Si}_5\text{Al}_{10}\text{ON}_{10}$ のサイアロン。

【0009】次の特別な蛍光体が特に有利である：

1.  $M'\text{M''Si}_4\text{N}_7 : D$

その際、 $M'$ はSr又はBaそれぞれ単独であるか又は組み合わされており、特に $M'$ は部分的に(20mol%まで)Caにより置き換えられており； $M'$ は二価のイオンである。

【0010】 $M''$ はLu単独であるか又はGd及び/又はLaと組み合わされている； $M''$ は三価のイオンである。

【0011】具体的な例は $SrLuSi_4\text{N}_7 : Eu^{2+}$ である。

【0012】2.  $M'\text{M''Si}_6\text{N}_{11} : D$

その際、 $M'$ は $Ba_xSr_{3-x}$ であり、有利に $x = 1.5$ ； $M'$ は二価である；その際、 $M''$ はLu単独であるか又はGd及び/又はLa及び/又はYと組み合わされている； $M''$ は三価である。

【0013】特定の部分まで $Ba^{2+}$ 及び $Sr^{2+}$ の量はなお変えることができ(xの値は1.3~1.7の間で変動する)、かつ部分的に(全体量 $M'$ の20mol%まで) $Ca^{2+}$ により置き換えられる。

【0014】具体的な例は $BaLuSi_6\text{N}_{11} : Eu$ である。

【0015】3.  $M''_3Si_6\text{N}_{11} : D$

その際、 $M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はY及び/又はLuと組み合わされている； $M''$ は三価のイオンである。

【0016】Dは有利に $Ce^{3+}$ である。

【0017】具体的な例は $La_3Si_6\text{N}_{11} : Ce$ である。

【0018】4.  $M'_2M''_7Si_{11}\text{N}_{23} : D$

その際、 $M'$ はBa単独であるか又はSrと(50mol%まで)組み合わされている、 $M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている。

【0019】具体的な例は $Ba_2La_7Si_{11}\text{N}_{23} : Eu$ である。

【0020】5.  $M''Si_3\text{N}_5 : D$

$M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている。

【0021】その際、DはCeである。

【0022】具体的な例は $LaSi_3\text{N}_5 : Ce$ である。

【0023】さらに、これは特定の種類のオキシニトリ

ド、つまりタイプ $M''_{16}Si_{15}\text{O}_6\text{N}_{32} : D$ の種類である。これらは、三価のカチオン $M''$ として、金属La、Gd、Lu又はYの少なくとも1種を使用する。このカチオンはドーパントD、つまり $Eu^{2+}$ 又は $Ce^{3+}$ により部分的に置き換えられている。次の特別な蛍光体が特に有利である：

6.  $M''_{16}Si_{15}\text{O}_6\text{N}_{32} : Ce$

その際、 $M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている；具体的な例は $La_{16}Si_{15}\text{O}_6\text{N}_{32} : Ce$ である。

【0024】さらに、これは特定の種類のサイアロン、つまりタイプ $MSiAl_2\text{ON} : D$ の種類である。これらは、二価又は三価のカチオン $M''$ として、金属Ba、Sr、Ca、La、Gd、Lu又はYの少なくとも1種を使用する。このカチオンはドーパントD、つまり $Eu^{2+}$ 又は $Ce^{3+}$ により部分的に置き換えられている。次の特別な蛍光体が特に有利である：

7.  $M'\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2 : D$

その際、 $M'$ はSr単独であるか又はBa及び/又はCa<sup>2+</sup>と組み合わされている；Baの割合はこの場合に50mol%までであり、Caの割合は20mol%までである。

【0025】具体的な例は $SrSiAl_2\text{O}_3\text{N}_2 : Eu$ である。

【0026】8.  $M'_3M''_{10}Si_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36} : D$

その際、 $M'$ はSr単独であるか又はBa及び/又はCaと組み合わされている；Baの割合はこの場合に50mol%までであり、Caの割合は20mol%までである。

【0027】 $M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている；有利に、 $M'$ はSr<sup>2+</sup>であり、もしくは $M''$ はLa<sup>3+</sup>である；具体的な例は $Sr_3La_{10}Si_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36} : Eu$ である。

【0028】9.  $M''Si_5\text{Al}_2\text{ON}_9 : Ce^{3+}$

$M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている；具体的な例は $LaAl_2Si_5\text{ON}_9 : Ce$ である。

【0029】10.  $M''_3Si_5\text{Al}_1\text{ON}_{10} : Ce^{3+}$

$M''$ はLa単独であるか又はGd及び/又はLuと組み合わされている；有利に $M''$ はLa<sup>3+</sup>である。

【0030】具体的な例は $La_3Si_5\text{Al}_1\text{ON}_{10} : Ce$ である。

【0031】カチオンMの一部を置き換えるドーパントの割合(つまりEu-割合もしくはCe-割合)は、M-カチオンの0.5~15%、有利に1~10%であるのが好ましく、それにより、発光波長の特に正確な選択を行うことができ、発光効率を最適化することができ

る。ドーパント含有量が増加すると、一般にピーク発光がより長波長にシフトすることになる。意外にも、カチオンMの濃度を変化させることでもピーク発光の波長がシフトすることが明らかになった。M-カチオンが比較的低い濃度の場合、M-カチオンの5~10%に前記ドーパントの割合を選択することによりドーパントによる良好な吸光を得ることができる。

【0032】この新規の光学活性材料は、昼光発光を示す顔料、特に蛍光体として分類することができる。従って、この材料は、顔料として又は光変換系として、たとえばディスプレー、ランプ又はLEDの使用のため、又はその両方の目的のために適していると考えられる。

【0033】Eu活性化されたサイアロンの他の有望な代表物は $\alpha$ -サイアロンであり、これは式 $M_p/Si_{12-p-q}Al_qN_{16-q}$  : Eu<sup>2+</sup>に従い、前記式中、MはCa単独であるか又は金属Sr又はMgの少なくとも1種と組み合わされており、qは0~2.5であり、pは0.5~3であり、以後これをGO-サイアロンと表す。

【0034】この新規の光学活性材料は、有利にM<sup>2+</sup> = Eu<sup>2+</sup>又はM<sup>3+</sup> = Ce<sup>3+</sup>でドープされている(又はそれを含有する)。Ce-ドーピングの場合には、さらに、僅かな補助ドーピング(Ceの30mol%まで)をPr<sup>3+</sup>又はTb<sup>3+</sup>で行うことができる。Euを用いたドーピングの場合、補助ドーピング(Euの4倍まで)をMn<sup>2+</sup>で行うことができる。この組み合わせの場合には最初のドーパントから補助ドーパントへのエネルギーの移動が可能である。

【0035】300~570nmの間の一次放射を示す放射源用の変換材として適用する関係で、特にEu-ドーパントを有する光学活性材料が有利である。

【0036】この新規の光学活性材料は全て著しく強靭であり、熱的及び化学的にも安定である、それというのもこの基本骨格が正四面体をベースとし、Si-(O, N)又はAl-(O, N)タイプであるためである。この場合、Si-(O, N)-又はAl-(O, N)-正四面体の概念は、一方でSi<sub>4</sub>、SiON<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>又はSiO<sub>3</sub>Nのグループの一つを意味し、他方でAlN<sub>4</sub>、AlON<sub>3</sub>、AlO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>又はAlO<sub>3</sub>Nのグループの一つを意味する。基本骨格が少なくとも2つ又はそれ以上のニトリド(N<sub>3-</sub>)リガンドを有するSi-及び/又はAl-正四面体を有する材料が有利である。一般に、光学活性イオンD(二価であるか又は三価であるかとは無関係に)による吸光が、正四面体内でのN-含有量の増加と共に長波長にシフトすることが確認された。

【0037】孤立位置(Alleinstellung)での二価のア

クチベーターD<sup>2+</sup>、有利にEu<sup>2+</sup>の吸光は、正四面体内でニトリド割合に依存して、原則としてUVからオレンジ-赤(約590nmまで)へシフトすることができる。孤立位置での三価のアクチベーターD<sup>3+</sup>、有利にCe<sup>3+</sup>の吸光は、正四面体内でニトリド割合に依存して、原則としてUVから青-緑(約495nmまで)へシフトすることができる。最大吸光値の状態に影響を及ぼす他のファクターは、配位及びアクチベーターが存在する特別な格子位置である。

【0038】D<sup>2+</sup>についての有利な格子位置は、M' = Sr<sup>2+</sup>及びCa<sup>2+</sup>であるが、Ba<sup>2+</sup>も適している。この二価のカチオンに関して6~9の配位数が有利である。配位数が減少すればそれだけ、吸光はより長波長になる。配位数は想定された体積(betrachteten Volumen)に依存する、つまり体積をより大きく選択すればそれだけ配位はより高くなる。たとえばSrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>中でイオンSr<sup>2+</sup>はアニオンN<sup>3-</sup>及びO<sup>2-</sup>の形態のリガンドにより配位される。詳細には、Sr<sup>2+</sup>に対して2.04~2.95Åの間隔を有する6個のリガンド、さらになお3.04Åの間隔を有する2つの付加的リガンド、最後になお3.18Åの間隔を有する1つのリガンドが存在する。従って、想定された体積に依存して配位数は6か8か又は9になる。

【0039】次の表1において配位されたイオンの有利な最大間隔が示されており、その際、それぞれ配位において考慮される隣り合う全てのイオンの間隔の平均値が採用されている。これは、もっぱら二価のカチオンM'の場合又は少なくとも大部分(80%より多い割合)の二価のカチオンM'の場合に通用する。たとえば表1から次のことが読みとれる: Eu<sup>2+</sup>イオンは、たとえば格子中のBa<sup>2+</sup>位置で、最大で3.015Åの平均間隔を有する7個のリガンドを有するか、又は最大で3.02Åの平均間隔を有する8個のリガンドを有する。この顔料の所望の良好な特性を達成するために、その都度、この条件の一つが、特に最小の配位数についての条件が満たされるのが好ましい。イオンBa<sup>2+</sup>及びSr<sup>2+</sup>は、一般にその周りに常に少なくとも6個のリガンドが集まる程度に大きい。より小さなCa<sup>2+</sup>は部分的にすでに5個のリガンドである。この3種のカチオンM'の混合化合物の場合には優勢に存在するカチオンの条件が通用する。

【0040】表1:リガンドの数に依存して二価のイオン及びリガンドの間の平均化された有利な最大間隔(Å)

【0041】

【表1】

M' イオン	リガンド数				
	5	6	7	8	9
Ba <sup>2+</sup>		2.95	3.015	3.02	3.03
Sr <sup>2+</sup>		2.8	2.9	3.015	3.02
Ca <sup>2+</sup>	2.62	2.65	2.7		

【0042】  $D^{2+} = Eu^{2+}$  であり、この場合に光学活性材料は 300~570 nm の波長を有する光を部分的に又は完全に可視光に変換するような光学的適用のために、有利なイオンは  $Sr^{2+}$  及び  $Ca^{2+}$  である。配位領域に関して有利に守られる条件は、 $Sr^{2+}$  にとって、配位数 6 又は 7 についての条件である。 $Ca^{2+}$  にとって、この配位領域に関して有利に守られる条件は配位数 5 又は 6 の条件である。

【0043】 表 1 の条件の少なくとも一つに相当する化合物は、300~570 nm の最大値を有する高い吸収を示し、変換が有効に行われる。

【0044】 これは特に種類 7 ( $M' SiAl_2O_3N$  \*)

化合物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Mw5	Mw6	Mw7
$Ca_{0.66}Si_{10}Al_2N_{15.3}O_{0.7} : Eu^{2+}$	2.602	2.602	2.602	2.631	2.694	2.595	2.695	2.626	2.638	2.646
$Si_2SiAl_2O_3N_2 : Eu^{2+}$	2.504	2.666	2.731	2.763	2.874	2.947	3.042	2.708	2.748	2.790
$Ca_{1.5}Al_3Si_3N_{16} : Eu^{2+}$	2.60	2.60	2.60	2.62	2.69	2.69	2.69	2.62	2.63	2.64

【0048】 このような化合物は熱的及び化学的に安定である。この光学活性材料を（たとえば LED の注入樹脂中に）分散さなければならないような適用の場合、この材料のもう一つの利点は、この材料が耐衝撃性であり、ミル内での粉碎プロセスの際にほとんど又は全く損傷されることである。粉碎プロセスによるこの粒子のこの種の損傷は、他の蛍光体の場合でも効率を低減する。

【0049】 この材料デザインは、青~深赤までの広い範囲内で特別な発光を示す  $Si / Al - N$  ベースの特定の蛍光体を製造することができる。

【0050】 このニトリドベースの系の特別な利点は、たとえば白色 LED の実現のために、物理的に似た特性を有する複数の  $Si / Al - N$  ベースの蛍光体と一緒に使用することも可能となる。同じような考察が、極めて頻繁に同様にニトリドベースとする一次光源に関しても通用する、それというのも、この場合一般に  $InN$ 、 $GaN$  及び  $AlN$  をベースとする半導体デバイスであるためである。本発明による  $Si / Al - N$  ベースの蛍

\*2 : D) の化合物及びドイツ国特許出願 (DE-Az) 第 10133352.8 号明細書による  $\alpha$ -サイアロンである。

【0045】 表 2 には若干の例が挙げられている。

【0046】 表 2 : 第 1 ~ 第 7 の隣り合うリガンドの間隔 A1 ~ A7 (Å) 並びにこの間隔から計算された、異なる化合物についての  $Ca$  イオンもしくは  $Sr$  イオンに対する、第 1 の 5 ~ 7 のリガンドの間隔の平均値  $Mw5$  ~  $Mw7$

20 【0047】

【表 2】

光体は、この場合、特に良好に直接塗布される。

【0051】 LED-ベースの照明ユニットとの関係においてこの蛍光体の特別な利点は、特に少なくとも 1 つの他の蛍光体と組み合わせた場合に、その高い効率、その優れた温度安定性（運転温度の変化に対する不感受性）及び発光の意外に高い消去温度並びにそれにより達成可能な高い色再現である。

40 【0052】 この種の蛍光体のもう一つの利点は、出発材料（特に  $Si_3N_4$ ）がすでに微細に分散した形で存在することである。従って、蛍光体の粉碎は頻繁に必要ない。それに対して、固体合成法により製造された慣用の蛍光体、例えば YAG : Ce は、注型用樹脂中で分散を維持しつつ底部に沈殿しないようにするために粉碎しなければならない。この粉碎工程は頻繁に効率を損なってしまう。従って、これらの蛍光体はもはや粉碎する必要はなく、それにより作業工程を節約しつつ効率を失うことはない。蛍光体粉末の一般的な平均粒度は、0.5 ~ 5  $\mu m$  である。

50 【0053】 LED の UV 線を用いた励起により有色の

光源を発生させる他に、特にこれらの蛍光体を用いて白色光が生じることは有利である。これは、一次光源としてUV発光LEDの場合に少なくとも3種の蛍光体を使用して達成され、一次光源として青色発光LEDの場合には少なくとも2種の蛍光体を使用して達成される。

【0054】良好な色再現を示す白色光は、UV-LED（たとえば300～470nmで一次発光）を2種～3種の蛍光体と組み合わせることにより達成され、前記の蛍光体の中で少なくとも1つは本発明によるニトリド含有蛍光体である。

【0055】ニトリド含有蛍光体の著しい利点は、熱い酸、アルカリに対する優れた安定性並びに熱的及び機械的安定性である。

【0056】

【実施例】次に、本発明を複数の実施例を用いて詳細に説明する。

【0057】InGaNチップと一緒に備えた白色LEDでの使用のために、例えば米国特許第5998925号明細書に記載されたと同様の構造を使用する。この種の白色光のための光源の構造を図1aに例示的に示した。この光源は、第1及び第2の電気接続部2、3を備えた、ピーク発光波長400nmを有するInGaNタイプの半導体デバイス（チップ1）であり、これは光透過性基体容器8中で凹設部9の範囲内に埋め込まれている。接続部3の一方は、ボンディングワイヤ14を介してチップ1と接続されている。この凹設部は壁部7を有し、この壁部7はチップ1の青色一次放射線用のリフレクタとして用いられる。この凹設部9は注入材料5で充填されており、この注入材料5は主成分としてシリコーン注入樹脂（又はエポキシ注入樹脂）（80～90質量%）及び蛍光体顔料6（15質量%未満）を含有する。他のわずかな成分は、特にメチルエーテル又はエアロジル（Aerosil）である。この蛍光体顔料は、赤及び緑に発光する2種（又はそれ以上）のニトリド含有顔料からなる混合物である。

【0058】図1bにおいて、半導体デバイス10の一実施態様が示されており、この場合、白色光への変換は変換層16を用いて行われ、この層は米国特許第5813752号明細書に記載されたと同様に個々のチップ上に直接塗布されている。基板11上に接触層12、鏡13、LED14、フィルタ15並びに一次放射により励起可能で、長波長の可視放射へ変換するための蛍光体層16が設けられている。この構造単位はプラスチックレンズ17によって取り囲まれている。2つのオーム抵抗の内で上方のコンタクト18だけが示されている。

【0059】図2では、照明ユニットとしての平板型照明20部分図を示す。この照明ユニットは、長方体の外部ケーシング22を接着した共通の支持体21からなる。その上側は共通のカバー23が設けられている。この長方体のケーシングは空所を有し、その空所内に個々

の半導体一構成デバイス24が取り付けられている。これは360nmのピーク発光を示すUV発光ダイオードである。白色光への変換は変換層25を用いて行われ、この変換層は全てのUV放射が当たる面に設けられている。これには、ケーシングの壁部の内部にある表面、カバー及び底部が挙げられる。変換層25は3種の蛍光体からなり、この蛍光体は、本発明による蛍光体を利用して赤色、緑色及び青色のスペクトル領域で発光する。

【0060】本発明による蛍光体は表3にまとめられている。これは多様な配位数のサイアロン及びニトリドである。

【0061】図4は、詳細に記載されている多様なニトリド含有蛍光体の典型的な蛍光領域（nm）を示す。これらの蛍光体は青から赤までの広いスペクトルをカバーする。

【0062】図3及び4は波長の関数として多様なニトリド含有蛍光体の発光特性及び反射特性を示す。

【0063】詳細には、図3aは390nmによる励起の際のサイアロンSrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>（4%）（つまりカチオンSrに関するCeの割合4mol 1%）（試験番号TF23A/01）の発光スペクトルを示す。この最大値は青色で466nmであり、平均波長は493nmである。反射率（図3b）は400nmで約R400=60%であり、370nmで約R370=37%である。

【0064】サイアロンTF23A/01の合成を次に例示的に詳細に説明する。

【0065】蛍光体粉末を高温一固体反応により製造する。このために、高純度の出発材料SrCO<sub>3</sub>、AlN及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をモル比1:2:1で混合した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の粒度はd<sub>50</sub>=1.6μm、d<sub>10</sub>=0.4μm及びd<sub>90</sub>=3.9μmである。少量のCeO<sub>2</sub>を、ドーピングの目的で添加し、この場合、相応するモル量のSrCO<sub>3</sub>を添加した。

【0066】個々の成分を良好に混合させた後、この粉末を約1400°Cで約15h還元性の雰囲気（N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>）中で加熱し、かつ反応させて上記の化合物にした。

【0067】図4は400nmによる励起の際のサイアロンSrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>（4%）（試験番号TF31A/01）の発光スペクトルを示す。この最大値は緑色で534nmであり、平均波長は553nmである。量子効率QEは43%である。反射率（図4b）は400nmで約R400=31%であり、370nmで約R370=22%である。

【0068】図5は、図3及び4からの青及び緑色に発光するサイアロン並びに公知の赤色発光α-サイアロンSr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu（WO 01/39574参照）を使用した、図1aの実施例による360nmのピーク発光を示すInGaNチップを用いた一次励起をベースとする白色LEDの発光スペクトルを示す。適当な混合の際に

白色点にすぐ近くの  $x = 0.331$ 、 $y = 0.330$  の色座標を示す。

【0069】これは、発光変換LEDに、この場合、他の温度安定性蛍光体と一緒に蛍光体-混合物に使用する\*

\*ために、ニトリドベースのサイアロンが特に適していることを示す。

【0070】

【表3】

化合物	QE	R360	R400		Max Em.	x	y
SrSiAl2O3N2:Ce3+	29	30	60		466	0.182	0.232
SrSiAl2O3N2:Eu2+	51	25	42		497	0.304	0.432
La3Si5N11:Ce3+	30	13	39		451	0.157	0.145

【0071】

20 【表4】

蛍光体	ドット (カチオン のmol%)	発光領域		
SrSiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	2 ~ 10	495 ~ 515 nm		
CaSiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	2 ~ 6	550 ~ 570 nm		
SrSiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> : Ce3+	2 ~ 6	455 ~ 480 nm		
SrSiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	1 ~ 5	490 ~ 510 nm		
CaSi6AlON9:Eu <sup>2+</sup>	3 ~ 6	570 ~ 595 nm		
La <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>11</sub> :Ce3+	2 ~ 5	435 ~ 452 nm		
Sr <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> AlON <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup>	2 ~ 4	625 ~ 640 nm		

## 【図面の簡単な説明】

【図1】白色光のための光源(LED)として注入樹脂あり(図1a)及び注入樹脂なし(図1b)で用いられる半導体デバイスを示す

【図2】本発明による蛍光体を備えた照明ユニットを示す

【図3】本発明による多様なニトリド含有蛍光体の発光スペクトル及び反射スペクトルを示す

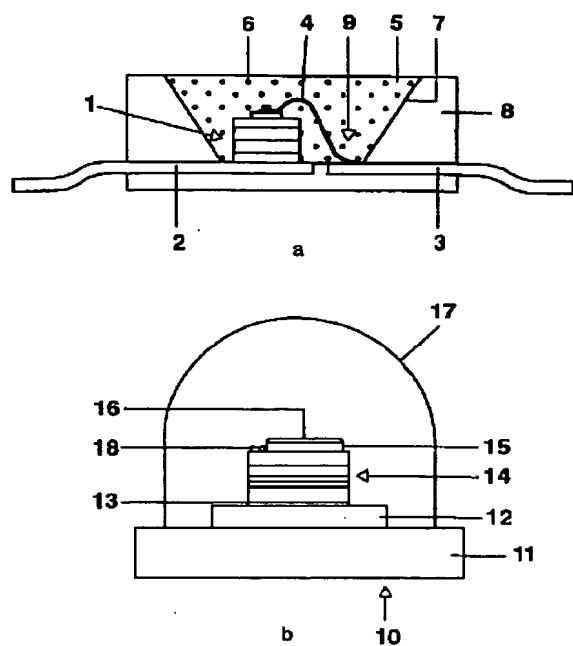
【図4】本発明による多様なニトリド含有蛍光体の発光スペクトル及び反射スペクトルを示す

【図5】本発明によるニトリド含有蛍光体を備えたLEDの発光スペクトルを示す

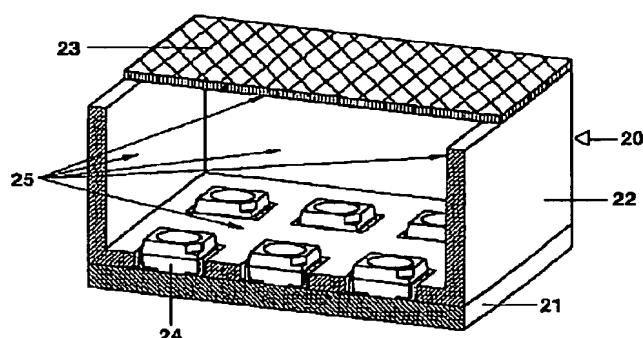
## 【符号の説明】

1 半導体デバイス、 2, 3 電気接続部、 5 注入材料、 6 蛍光体、 8 基体容器、 9 凹設部、 14 ボンディングワイヤ、 17 壁部

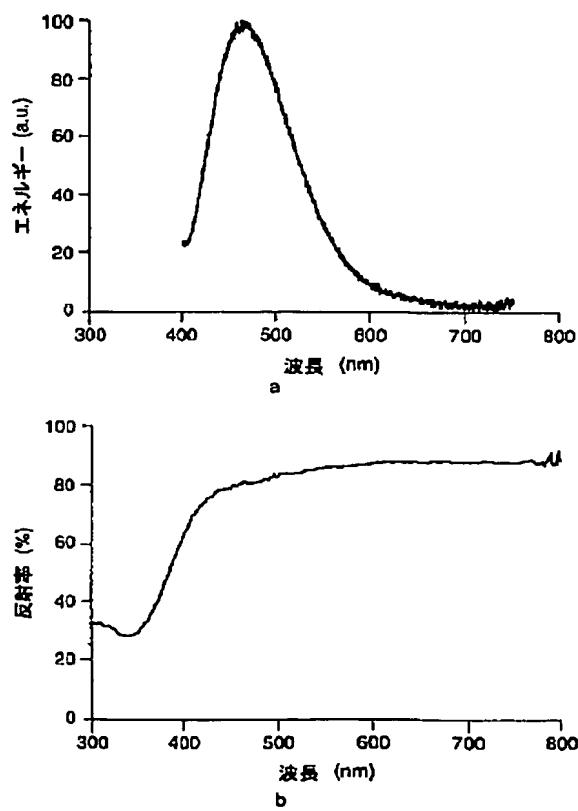
【図1】



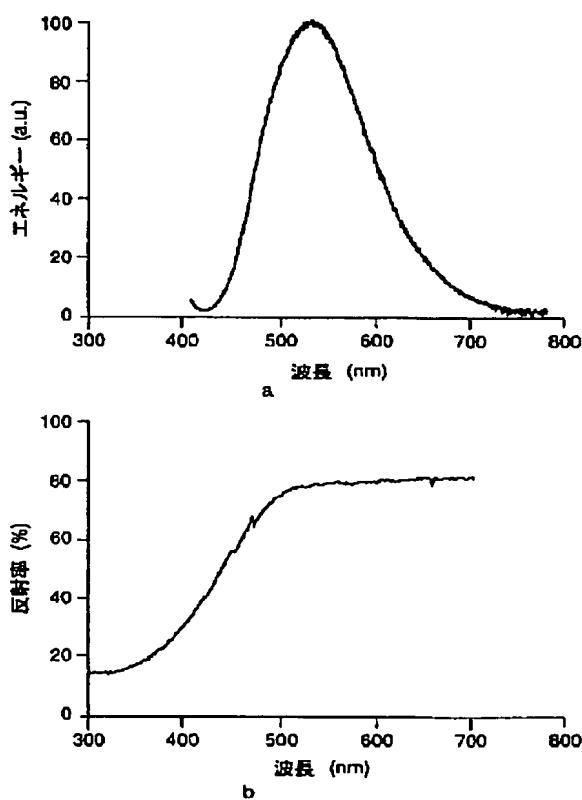
【図2】



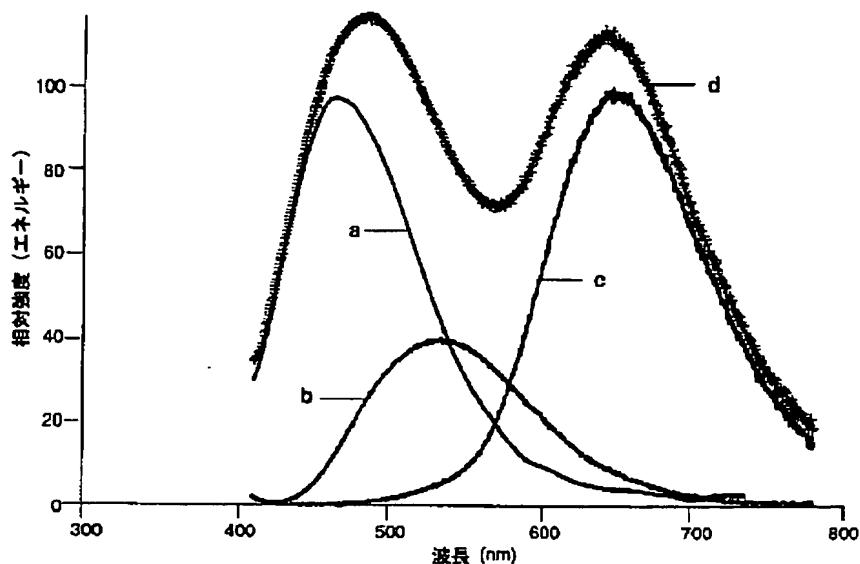
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/64  
11/79  
11/80  
H 0 1 L 33/00

識別記号  
C Q D

F I  
C 0 9 K 11/64  
11/79  
11/80  
H 0 1 L 33/00

テ-マコト (参考)

C Q D  
C

(72) 発明者 トルステン フリース

ドイツ連邦共和国 シュタットベルゲン  
ゲーテシュトラーセ 6

(72) 発明者 ティム フィードラー

ドイツ連邦共和国 ライネ リストループ  
ヴェーク 13

(72) 発明者 ギュンター フーバー

ドイツ連邦共和国 シュローベンハウゼン  
ライフアイゼンシュトラーセ 1

F ターム(参考) 4H001 CA07 XA07 XA08 XA13 XA14

XA20 XA38 XA39 XA56 XA57  
XA64 XA71 YA25 YA58 YA59  
YA63 YA65

4J037 AA17 AA24 CA03 EE02 FF03  
5F041 AA11 AA12 AA43 AA44 CA40  
DA36 DA43 DA77 EE25